

## OPTICAL DATA RECORDING MEMBER

**Patent number:** JP2147288  
**Publication date:** 1990-06-06  
**Inventor:** KIMURA KUNIO; ONO EIJI  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- international: **G11B7/243; G11B7/24;** (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/24  
- european: G11B7/243  
**Application number:** JP19880301154 19881129  
**Priority number(s):** JP19880301154 19881129

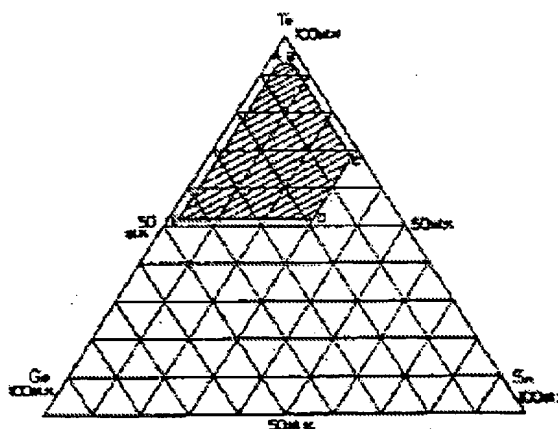
Report a data error here

### Abstract of JP2147288

**PURPOSE:** To obtain an excellent optical data recording member excellent in the repeating characteristics of recording and erasure, stable to heat and humidity and sufficiently susceptible to blackening and whitening by semiconductor laser power by constituting a recording membrane of a TeGeSnBi type composition wherein the atomic number ratio of Te, Ge and Sn is within a region and the concn. of Bi is of specific percentage.

**CONSTITUTION:** An optical data recording medium part is constituted of a composition of  $n=5-40\text{at}\%$  when the atomic number ratio of Te, Ge and Sn is within a range surrounded by points A

( $\text{Te}_{93}\text{Ge}_5\text{Sn}_2$ ), B( $\text{Te}_{93}\text{Ge}_2\text{Sn}_5$ ), C ( $\text{Te}_{68}\text{Ge}_2\text{Sn}_3$ theta), D( $\text{Te}_{52}\text{Ge}_{18}\text{Sn}_3$ theta) and E ( $\text{Te}_{52}\text{Ge}_{46}\text{Sn}_2$ ) and the concn. (at%) of Bi is represented by  $(\text{Te}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_z)\text{mBi}$ . Bi is added to the composition of Te-Ge-Sn to fix excessive Te as a compound. Bi forms a compound along with Te and the m.p. of this compound is  $585\text{ deg.C}$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) at the max. and lower by  $200\text{ deg.C}$  or more than that of Te-Ge or Te-Sn. Therefore, the addition of Bi can fix excessive Te as a compound without raising the m.p. of the membrane based on Te.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-147288

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月6日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

A

8120-5D  
6715-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 光学情報記録部材

⑯ 特 願 昭63-301154

⑰ 出 願 昭63(1988)11月29日

⑱ 発 明 者 木 村 邦 夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 大 野 鋭 二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

光学情報記録媒体

## 2、特許請求の範囲

(1) Te, Ge, Snの原子数比が第1図のA(Te<sub>93</sub>Ge<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>), B(Te<sub>93</sub>Ge<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>), C(Te<sub>88</sub>Ge<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>), D(Te<sub>82</sub>Ge<sub>10</sub>Sn<sub>8</sub>), E(Te<sub>82</sub>Ge<sub>40</sub>Sn<sub>2</sub>)点で囲まれる領域内にあって、Biの濃度(at%)が、(Te, Ge, Sn)<sub>n</sub>・Bi<sub>n</sub>で表わされる場合、 $n = 5 \sim 40$  at%である組成物を備えたことを特徴とする光学情報記録部材。

(2) Te, Ge, Snの原子数比が第2図のF(Te<sub>92</sub>Ge<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>), G(Te<sub>92</sub>Ge<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>), H(Te<sub>88</sub>Ge<sub>3</sub>Sn<sub>9</sub>), I(Te<sub>74</sub>Ge<sub>23</sub>Sn<sub>3</sub>)点で囲まれる領域内にあって、Biの濃度nの値が10～35 at%であることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録部材。

(3) Te, Ge, Snの原子数比が第2図のJ(Te<sub>78</sub>Ge<sub>10</sub>Sn<sub>12</sub>), K(Te<sub>88</sub>Ge<sub>20</sub>Sn<sub>3</sub>), L(Te<sub>82</sub>Ge<sub>45</sub>Sn<sub>3</sub>), M(Te<sub>82</sub>Ge<sub>10</sub>Sn<sub>8</sub>)点で囲まれる領域内にあって、Biの濃度nの値が5～25 at

%であることを特徴とする請求項1記載の光学情報記録部材。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は光、熱などを用いて高速にかつ高密度に情報を記録、消去、再生可能な光学情報記録部材に関するものである。

## 従来の技術

近年、情報量の増大化や、記録、再生の高速化あるいは、高密度化に伴い、レーザ光線を利用した光ディスクが注目されている。光ディスクには一度だけ記録可能な追記型と呼ばれる媒体と記録した信号を随時消去して何度も記録可能な書換え型媒体がある。追記型光ディスクには、記録信号を穴空き状態として、再生するものや、凹凸を生成させて再生するものがある。書換え可能なものとしてはカルコゲン化合物を用いる試みがあり、Te-Geを初めとして、これにAs, S, Si, Se, Sb, Biなどを添加した例が知られている。

これに対し、本発明者等は先に、 $\text{Te-TeO}_2$ のような酸化物を含んだ系の相転移による反射率変化を信号として検出する方法を提案した。更に、相転移を利用した書換え可能な光ディスクとして $\text{Te-TeO}_2$ に対し、各種の元素( $\text{Sn}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Se}$ など)を添加した例が見受けられる。これらの記録部材の特徴は、 $\text{C/N}$ が高く、耐湿性に対しても優れるという特徴を有している。

発明が解決しようとする課題

しかし、カルコゲン化合物より成る書換え可能な情報記録部材は、一般的に記録、消去の繰り返しに対する安定性に劣るといった特徴を有する。この理由は $\text{Te}$ ,  $\text{Ge}$ とその他の添加成分が、数度の繰り返しによって記録膜成分が相分離を生じてしまい初期と繰り返し後では膜の構成成分が異なってしまうことに起因しているものと思われる。書換え可能な光ディスクでは、未記録状態を非晶質とし、記録状態を結晶とする方法がとられる。この場合記録はレーザー光で、一旦記録膜を溶融さ

せ急冷によって非晶質にする訳であるが、現在の半導体レーザーにはパワーの限界がありできるだけ記録膜の融点が高い方が記録感度が高いことになる。このために、上述したカルコゲン化合物よりなる膜は記録感度を向上させるためにできるだけ融点の低い組成、すなわち $\text{Te}$ が多い膜組成となっている。 $\text{Te}$ が他の添加成分より多いということは、化学量論組成より、それだけずれることになり記録、消去を繰り返した場合に、相分離が生じやすいことになる。したがって、融点を下げるために添加した過剰の $\text{Te}$ をいかに化合物として固定化し、安定な組成にするかが繰り返し特性を向上させるためには重要である。

本発明はこのようなカルコゲン化合物よりなる従来組成の欠点を克服したもので、記録膜組成を $\text{Te}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Bi}$ より構成することを特徴とするものである。

課題を解決するための手段

本発明における記録膜は、 $\text{Te-Ge-Sn-Bi}$ 系の組成物であって、 $\text{Te}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ の原子数比

が第1図のA、B、C、D、Eの点を結んだ領域内にあるとともに、 $\text{Bi}$ 濃度が5～40at%である組成より構成される。

作用

本発明の特徴は上述した従来組成 $\text{Te-Ge-Sn}$ に $\text{Bi}$ を添加して過剰の $\text{Te}$ を化合物として固定することにある。 $\text{Bi}$ は $\text{Te}$ と化合物を形成し、融点が最も高い場合でも585℃( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )である。この温度は他の $\text{Te-Ge}$ 、 $\text{Te-Sn}$ などと比較しても200℃以上も低い。従って、 $\text{Bi}$ の添加は $\text{Te}$ を母材とする膜の融点を上昇させることなしに過剰な $\text{Te}$ を化合物として固定することが可能となる。

実施例

以下に、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

本発明は、 $\text{Te-Ge-Sn-Bi}$ の組成を有する。本発明において、 $\text{Te}$ は他の元素と結合した状態で記録前後で光学的濃度変化を呈する母材である。 $\text{Ge}$ は $\text{Te}$ との濃度比によって非晶質と

結晶間の転移速度を支配する。すなわち、 $\text{Ge}$ 濃度が低い領域では( $\text{Te}$ と $\text{Ge}$ のみの場合は、 $\text{Ge}$ が50at%以下)非晶質として安定に存在させるが、濃度が高くなると結晶質状態としての方がより安定となるため、一旦結晶質となったものを非晶質化させることが困難となる。本発明の $\text{Ge}$ 濃度は50at%以下であるので、 $\text{Ge}$ は膜の非晶質性を増大させることに寄与する。 $\text{Sn}$ の役割は、 $\text{Ge}$ と同様ではあるが $\text{Sn}$ が $\text{Te}$ とで非晶質性を増大させる領域は狭く、本発明の範囲ではむしろ、結晶化を促進する。すなわち、 $\text{Ge}$ と $\text{Sn}$ は $\text{Te}$ に対しての作用は似ているが、 $\text{Te}$ との濃度比によって、非晶質性が増大したり、結晶質性が増大したりする。 $\text{Ge}$ と $\text{Sn}$ の濃度が高くなると、膜は結晶質として安定になるため、非晶質から結晶質への転移は容易となるが、逆は困難となる。したがって、こうした材料は追記型材料となる。しかし、こうした材料でもレーザーパワーが強く、膜を充分に溶融させることが可能であれば、書換え可能なディスクとして使用することが

可能である。現在、我々が実用上入手できる半導体レーザは波長が830nm程度では最大40mW程度であり、Te、Ge、Snの量論に近い組成(GeTe; 790℃、SnTe; 725℃)を熔融させることは困難である。Te-Ge-Sn系で記録、消去が可能な領域はTeが非常に多い領域(80at%以上)にあるが、この領域の組成は転移温度が低く、熱的に不安定であること、Teが過剰であるため、繰り返しによってTeとGeTeあるいはSnTeに記録膜が相分離を生じ易いなどの欠点を有している。

本発明のBiはこの過剰のTeをBiとTeの化合物として安定化させる働きを有する。BiはTeとの合金系ではTeが60at%以上では、融点が585℃以下でBiを添加してもTeの融点が451℃なのでそれほど融点を上昇させることはない。そのため、Biを添加した膜は現行の半導体レーザパワーでも十分に熔融させることができる。熱的に不安定な過剰なTeをBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>として化合物を形成しているため、熱的に安定で、

度が式(Te<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>)<sub>n</sub>Bi<sub>n</sub>で表わした場合、nの値として5~40at%の範囲内にある。線ABより多い場合、必然的にGe濃度は少なくなり非晶質化が困難となる。また、Ge、Sn濃度が低い場合非晶質から結晶質への転移温度も低い。線BCよりGeが低い場合も、線ABよりTeが多い場合と同様に転移温度が低い。また結晶質から非晶質への転移に対する傾向は、Teが多い場合よりも容易である。しかし、実用的な観点からは、不十分である。線CDよりSn濃度が多い場合、Snの添加は結晶質化を促進するので、非晶質化が困難となる。また、非晶質から結晶質への転移温度も低く、熱的な安定性に乏しい。線DEよりTeが少ない場合、この領域は、TeとGe、Snが化学量論に近い組成で結晶、GeTe、SnTeを形成するので非晶質化が困難となる。また、この領域では過剰なTeがほとんど存在しないので添加するBi濃度も少ない。逆に言えば、Biの添加量も少ない。したがって、この領域は非晶質化が困難となる。

かつ記録、消去の繰り返しによっても相分離を生ずることなく長期に亘って安定な膜となる。Biの添加量は、Ge、Snと結合した残りの過剰Teを固定化するので必要なBi濃度はTe/(Ge+Sn)の量に支配される。すなわち、Te濃度が高い領域ではBi濃度は高い。

第1図に本発明のTe-Ge-Sn-Biより構成される記録組成の適正範囲を示した。図はTe-Ge-Snより構成されているがBi濃度は第1図に示されたTe-Ge-Sn組成に対し、5~40at%である(Bi濃度は(Te<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>)<sub>m</sub>Bi<sub>n</sub>で示した場合のnに相当)。

第1図において各点は以下の組成である。

A点	Te <sub>93</sub> Ge <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	(at%)
B点	Te <sub>93</sub> Ge <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	
C点	Te <sub>68</sub> Ge <sub>2</sub> Sn <sub>30</sub>	
D点	Te <sub>52</sub> Ge <sub>18</sub> Sn <sub>30</sub>	
E点	Te <sub>52</sub> Ge <sub>48</sub> Sn <sub>2</sub>	

本発明は上記Te-Ge-Snの三元系のABCDE点で囲まれた範囲内にあって、かつBi濃

度線EAよりSnが少ない領域では、非晶質として安定であるので結晶質化が困難である。ただしこの傾向はEA線上のTeとGeの比によって支配され、Teが多いほど結晶化が容易で、Te濃度が70at%付近が最も結晶化が困難となり、Teが50at%付近で、再び結晶化が容易となる。この理由はTeとGeが非晶質として、より安定な化合物GeTe<sub>2</sub>を形成するため、Te濃度が70at%付近では、全体的に結晶質化が困難である。

以上述べた理由により、本発明は、第1図において点A-B-C-D-Eで囲まれた範囲内に限定される。すなわち、この領域内のTe-Ge-SnにBiを5~40at%添加した場合、実用上、結晶質と非晶質の可逆性を利用して、情報の記録、消去が可能となる。

次に、第2図の場合について述べる。

第2図は、第1図と同様にTe-Ge-SnとBiよりなる本発明の組成範囲を示したもので第1図より、より実用的な組成範囲を示してある。

第2図において各点の組成を以下に示す。

F点  $\text{Te}_{92}\text{Ge}_5\text{Sn}_3$  (at%)

G点  $\text{Te}_{82}\text{Ge}_3\text{Sn}_5$

H点  $\text{Te}_{68}\text{Ge}_3\text{Sn}_{29}$

I点  $\text{Te}_{74}\text{Ge}_{23}\text{Sn}_3$

J点  $\text{Te}_{74}\text{Ge}_{23}\text{Sn}_3$

このF-G-H-I点で囲まれた領域におけるBi濃度は10~35at%である。(Bi濃度は $(\text{Te}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_z) \cdot \text{Bi}_n$ で示した場合のnに相当)

H点  $\text{Te}_{68}\text{Ge}_3\text{Sn}_{29}$

J点  $\text{Te}_{74}\text{Ge}_{23}\text{Sn}_3$

K点  $\text{Te}_{68}\text{Ge}_{29}\text{Sn}_3$

L点  $\text{Te}_{52}\text{Ge}_{45}\text{Sn}_3$

M点  $\text{Te}_{52}\text{Ge}_{19}\text{Sn}_{29}$

このH-J-K-L-M点で囲まれた領域に於けるBi濃度は5~25at%である。

まず第2図の上段点F G H Iで囲まれた領域の特徴について述べる。この領域の非晶質から結晶質への転移温度は110~195℃以内であり、

ある。J K L M点で囲まれた領域の特徴は、転移温度が高く、熱的に安定であること、GeTe, SnTeの量論に近い組成なので結晶化が容易で非晶質化が困難なことであるが、半導体レーザを高出力なものを用いれば、非晶質化は容易となる。

点I J Kで囲まれた部分は安定な非晶質状態の $\text{GeTe}_2$ が存在する領域で結晶化が困難である。

以上述べた理由により、本発明のTe-Ge-Sn-Biの最適組成は限定される。

次に、本発明による光学的情報記録部材の製法について述べる。第3図は、本発明の記録層を用いて構成した光ディスクの断面の模式図である。図において1、5は基板を表わしており、材質はポリカーボネート、アクリル樹脂、ガラス、ポリエステルなどの透明な基材を用いることが可能である。2、4は保護層で、種々の酸化物、硫化物、炭化物を用いることができる。この保護層2、4は記録膜3の記録、消去の繰り返しによる基材の熱劣化を防ぐものであり、さらに、記録膜3を湿度より保護するものである。したがって、保護層

後述する点H J K L M点で囲まれた領域に比べると低い。Biの添加はTe-Ge-Snだけよりなる系に比べ、結晶への転移温度を10~40℃高める働きを有する。しかもBiの添加によって膜の融点は下がるため、非晶質化に対しては都合がよい。この理由は、Biは単独でも271℃でTeとの化合物 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ でも585℃と比較的低いことに起因する。一方、Ge, Snの場合はTe濃度に対し、50%以下の場合、各々最大で725℃、790℃となる。それ故、Biの添加は熱的安定性を示す転移温度を上昇させる効果と膜の融点を下げ、非晶質化を容易にするといった利点を有する。

次に、H J K L M点で囲まれた領域について述べる。この領域の結晶転移温度は120℃~215℃程度である。

前述したように、この領域は過剰のTeが少ない領域でBiの添加効果はF G H I点で囲まれた領域に比べ期待できない。しかし、BiなしのTe-Ge-Sn系に比べると非晶質化は容易で

の材質、膜厚は上述した観点より決定される。記録膜3は蒸着、スパッタリング等によって形成される。蒸着で行なう場合は各組成を単独に蒸着可能な4元蒸着機を用いるのが、均一な膜を形成できるので望ましい。

本発明の記録膜3の膜厚は、保護層2、4の光学的特性とのマッチング、すなわち、記録部と未記録部との反射率の差が大きく取れる値とする。

以下、具体的な例で本発明を詳述する。

#### 実施例1

4元蒸着が可能な電子ビーム蒸着機を用いてTe, Ge, Sn, Biをそれぞれのソースから蒸着した。用いた基材はφ8mmのガラスで、蒸着は真空度が $1 \times 10^{-5}$  Torr、基材の回転速度が150 rpmで行い、膜厚は100 nmとした。各ソースからの蒸着速度は記録膜中のTe, Ge, Sn, Biの原子数の割合を調整するため変化させた。

(以下余白)

第 1 表

No	組 成	温度	黒化	白化
A	(Te <sub>92</sub> Ge <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub> ) <sub>78</sub> Bi <sub>20</sub>	105	◎	△
B	(Te <sub>90</sub> Ge <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub> ) <sub>78</sub> Bi <sub>20</sub>	100	◎	×~△
C	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>2</sub> Sn <sub>7</sub> ) <sub>92</sub> Bi <sub>8</sub>	115	◎	△
D	(Te <sub>82</sub> Ge <sub>18</sub> Sn <sub>30</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	200	△	△
E	(Te <sub>52</sub> Ge <sub>48</sub> Sn <sub>2</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	225	◎	×~△
F	(Te <sub>92</sub> Ge <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub> ) <sub>78</sub> Bi <sub>20</sub>	120	◎	△
G	(Te <sub>92</sub> Ge <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub> ) <sub>78</sub> Bi <sub>20</sub>	115	◎	△
H	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	120	◎	△
I	(Te <sub>74</sub> Ge <sub>23</sub> Sn <sub>3</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	195	△	◎
J	(Te <sub>78</sub> Ge <sub>18</sub> Sn <sub>20</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	170	△	◎
K	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>29</sub> Sn <sub>3</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	185	△	◎
L	(Te <sub>52</sub> Ge <sub>48</sub> Sn <sub>3</sub> ) <sub>92</sub> Bi <sub>8</sub>	215	○	○
M	(Te <sub>52</sub> Ge <sub>19</sub> Sn <sub>29</sub> ) <sub>92</sub> Bi <sub>8</sub>	200	○	△

第 1 表 (つづき)

1	(Te <sub>95</sub> Ge <sub>10</sub> Sn <sub>5</sub> ) <sub>72</sub> Bi <sub>28</sub>	120	○	○
2	(Te <sub>95</sub> Ge <sub>5</sub> Sn <sub>10</sub> ) <sub>72</sub> Bi <sub>28</sub>	110	◎	○
3	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>15</sub> Sn <sub>30</sub> ) <sub>75</sub> Bi <sub>25</sub>	135	○	△
4	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>18</sub> Sn <sub>18</sub> ) <sub>75</sub> Bi <sub>25</sub>	140	◎	○
5	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>5</sub> Sn <sub>15</sub> ) <sub>75</sub> Bi <sub>25</sub>	130	◎	○
6	(Te <sub>75</sub> Ge <sub>15</sub> Sn <sub>10</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	175	○	◎
7	(Te <sub>75</sub> Ge <sub>18</sub> Sn <sub>15</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	160	○	△
8	(Te <sub>85</sub> Ge <sub>25</sub> Sn <sub>10</sub> ) <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub>	185	△	△
9	(Te <sub>85</sub> Ge <sub>17</sub> Sn <sub>18</sub> ) <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub>	170	○	△
10	(Te <sub>85</sub> Ge <sub>18</sub> Sn <sub>25</sub> ) <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub>	155	◎	△
11	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>33</sub> Sn <sub>17</sub> ) <sub>92</sub> Bi <sub>8</sub>	195	○	×~△
12	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>25</sub> Sn <sub>15</sub> ) <sub>92</sub> Bi <sub>8</sub>	190	○	△
13	(Te <sub>88</sub> Ge <sub>15</sub> Sn <sub>25</sub> ) <sub>92</sub> Bi <sub>8</sub>	165	○	△
14	(Te <sub>55</sub> Ge <sub>30</sub> Sn <sub>7</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	205	◎	×~△
15	(Te <sub>55</sub> Ge <sub>30</sub> Sn <sub>15</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	190	○	△
16	(Te <sub>55</sub> Ge <sub>20</sub> Sn <sub>25</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	185	○	△

第 1 表の組成の割合は、この蒸着の速度より換算した値であるが、代表的な組成を X 線マイクロアナライザー (XMA) で行なったところ、仕込値とほぼ同様の定量結果が得られた。したがって、表中の仕込組成は膜中でも同じと思われる。

上記製法によって作成された試験片の評価方法を以下に記す。

#### 「転移温度」

転移温度とは蒸着直後の非晶質状態の膜が熱によって結晶状態になる、その開始温度を意味する。測定は、膜の透過率の測定が可能な装置を用い、ヒータにより試験片の温度を昇温速度 60℃/min で上昇させた場合の透過率が減少を開始する温度とした。

転移温度が高いことは、膜が熱的に安定であることを意味する。

#### 「黒化、白化特性」

黒化特性とは、非晶質から結晶質への相変化に対しての転移のし易さを示したもので、逆に白化特性は結晶質から非晶質の転移のし易さを示した

ものである。

測定は、φ 8 mm のガラス片上の記録膜に、レンズを用いて、レーザー光を集光させサンプル片を移動可能な装置を用いて行なった。レーザー光のスポットは 4.5 × 0.4 μm、パルス幅 400 ns、パワー密度 10.6 mW/μm<sup>2</sup>、波長は 900 nm とした。黒化特性は、試験片を比較的緩やかに移動させた場合の相変化のし易さ (非晶質から結晶質) を観察し、容易で、かつ未記録部分と記録部分のコントラスト比が充分大きいものを ◎ とした。× は緩やかに移動させても黒化しないものを示す。○、△ は ◎ と × の中間に位置する。この定性的な表現において、実用可能な黒化特性は ○ 以上である。

次に、白化特性について述べる。白化特性を観察する場合は、まず記録膜を一旦黒化し、その上で試験片を速やかに移動させ急冷状態を作り、白化 (結晶質から非晶質への転移) させる。白化状態が ◎ にのものは移動速度が比較的緩やかでも、白化し、しかも非晶質部分と結晶質部分のコント

ラス比が大きいものを示し、×は全く白化しないものを示している。○と△は、◎と×の中間に位置する。

上述した表現によれば、黒化、白化特性とも非常に優れている場合は、◎、◎となるが、実際問題としては、同じ移動速度で、どちらも◎となることはありえず、望ましい材料としては、◎、○あるいは◎、△と多少黒化特性が優るものが良い。

第1表に、本発明の範囲で作成した膜の転移温度と、黒化、白化特性の結果を示す。第4図には、第1表に対応するTe-Ge-Sn系の三角図を示す。

第1表より明らかなように、本発明の範囲内にあるTe-Ge-Sn-Bi系は黒化特性が×か、白化特性が×であるものではなく、この範囲内にある記録部材は加熱条件によって非晶質状態と結晶質状態を取ることができ、光学的にも情報の書き込み、消去が可能である。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様な作成法、評価法でTe-Ge

-Sn系にBiを添加した場合の濃度依存性を検討した結果を第2表に示す。第2図においてFGHIで囲まれた領域からは第4図の4で示される( $\text{Te}_{88}\text{Ge}_{10}\text{Sn}_{18}$ )点を選択しHJKLMで囲まれた領域からは、第4図の12( $\text{Te}_{88}\text{Ge}_{25}\text{Sn}_{15}$ )を選択した。

(以下余白)

第2表

No	組 成	Bi 濃度 (n)	転移 温度 (℃)	黒化 特性	白化 特性
17	$(\text{Te}_{88}\text{Ge}_{10}\text{Sn}_{18})_{80}\text{Bi}_{20}$	8	105	△	○
18		10	115	○	△
19		15	120	○	○
20		20	125	○~◎	○
4		25	145	◎	○
21		30	155	◎	○
22		35	160	○	○
23		37	170	△	◎
24	$(\text{Te}_{88}\text{Ge}_{25}\text{Sn}_{15})_{80}\text{Bi}_{20}$	1	185	◎	×
25		3	190	◎	×~△
26		5	200	◎	○
12		8	205	◎	△
27		10	210	○	△
28		20	215	○	△
29		25	225	△	△
30		27	200	×~△	△

第2表において、Bi濃度とは( $\text{Te}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_z$ ) $\cdot\text{Bi}_n$ で表わした場合、nの値を表わす。

第2表の結果より明らかなように、第2図のFGHIで囲まれた領域にある場合のBi濃度は、10at%から35at%にある場合、黒化、白化特性が○、△より○、◎と良好である。

第2図のHJKLMで囲まれた領域にある場合のBi濃度は5~25at%である。5at%以下(No.24, No.25)は白化せず、書換え可能な記録部材とはならない。No.24および25は本発明の範囲外で参考例である。Bi濃度が25at%以上の場合、No.30は黒化特性が×~△で、一応黒化が可能ではあるが、実用性の観点からは使用は困難である。したがって、HJKLMで囲まれた領域にある場合のBi濃度は5~25at%である。

#### 実施例 3

基材として、1.2t×φ200mmのポリカーボネート樹脂基材を用い、記録膜として実施例2のNo.21( $\text{Te}_{88}\text{Ge}_{10}\text{Sn}_{18}$ ) $\cdot\text{Bi}_{20}$ の薄膜とNo.



26の薄膜を形成して2種類の光ディスクを試作し評価した。

各記録薄膜の形成方法は、実施例1と同様であるが、記録膜を形成する前に、耐熱層としてZnSを90nm蒸着し、記録膜を形成後も180nm蒸着した。これら2種類のディスクを用いて、記録、消去パワーをそれぞれ7mW、13mWとし、記録レーザービームは半値幅で $\phi 1\mu\text{m}$ 、消去レーザービーム長は、半値幅で約 $1\times 15\mu\text{m}$ の長楕円状とし白化状態で記録、黒化状態で消去を行った。なお、記録周波数は2MHz、ディスクの回転は、5m/sである。

No.21のC/Nは53dB、消去率は50dBであり、No.26のC/Nは49dBで、消去率は47dBであった。

#### 実施例4

実施例3におけるNo.21の光ディスクを用いて、寿命試験を80℃、60%RHの条件下で行なった。

試験方法は、予め情報を記録しておき、上記条

このディスクのC/Nは54dBで消去率は55dBであり、実施例5における繰り返し試験を行ったところ、10万回後のC/Nの低下は-4dBであった。

#### 発明の効果

本発明によるTe-Ge-Sn-Bi記録膜は、Biの添加によりTe-Ge-Sn系より結晶化、非晶質化領域が拡大され、かつ記録、消去の繰り返し特性が優れ、消去率の経時変動も少ないという特徴を有する。しかも、熱や湿度に対しても安定であるにもかかわらず、膜の散点が低いので現行の半導体レーザーパワーで充分に黒化（消去状態）白化（記録状態）が可能で、実用上極めて優れた光学情報記録部材を提供することができるものである。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明による光学情報記録部材の組成の範囲を示す組成図、第2図は第1図の組成を、さらに限定した範囲を示す組成図、第3図は本発明の光学情報記録部材の一実施例における構成を

件で保持後のC/Nの劣化、消去率の経時変化をみた。一ヶ月経過後のC/Nの低下は-1.0dBで、消去率の低下は2dBであった。

#### 実施例5

実施例3において、No.21の光ディスクを、耐熱層として、GeO<sub>2</sub>とSiCを用い、それぞれレーザー入射光側の膜厚を80nmとして蒸着後、記録膜を形成した。その上に、さらに同様の耐熱層を190nm蒸着して試料とした。これらのディスクのC/NはGeO<sub>2</sub>を用いた場合で53dB、SiCで51dBで、消去率は各々、45dB、47dBであった。さらに、実施例4の寿命試験を行なったところ、一ヶ月経過後で、GeO<sub>2</sub>を用いた場合で、C/Nの低下は-4dB、SiCは-1.5dBであった。

#### 実施例6

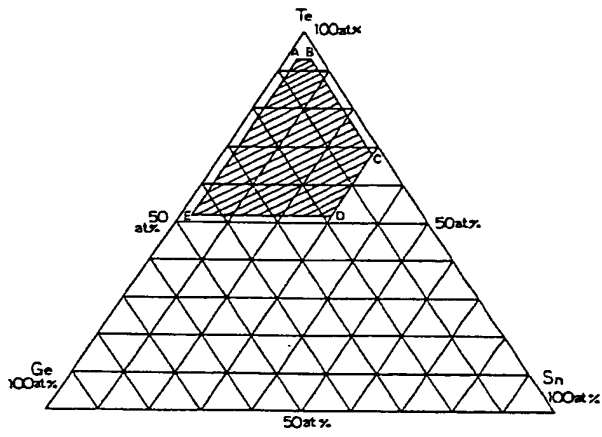
実施例3の基材を用いて、実施例1のNo.5の光ディスクを作成した。耐熱層はZnSを用いた。膜厚は第一層目のZnSを86nm、記録層を30nm、第二層目のZnSを195nmとした。

示した断面図、第4図は本発明の実施例1、2における各試料の組成を示した組成図である。

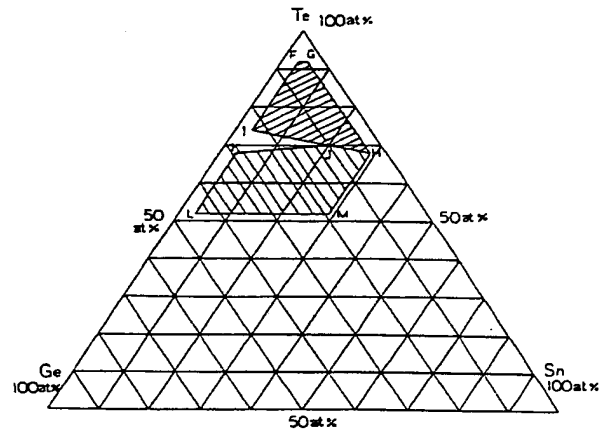
1、5・・・基板、2、4・・・保護層、3・・・記録膜。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

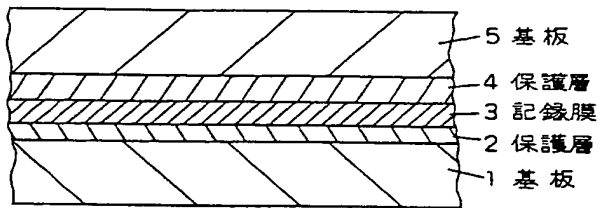
第 1 図



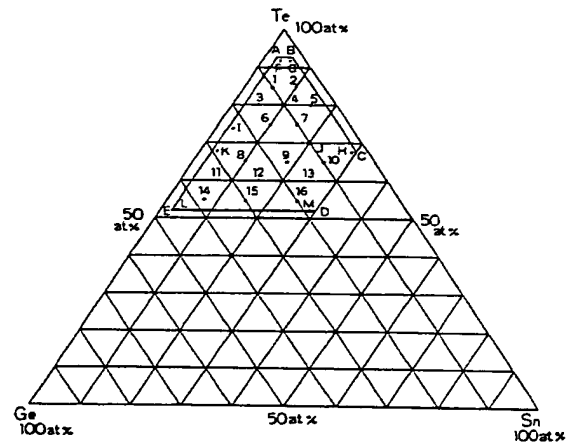
第 2 図



第 3 図



第 4 図



手続補正書 (方式)

平成元年 4 月 17 日



特許庁長官殿

7. 補正の内容

(1) 明細書第1頁第3行目の「光学情報記録媒体」を「光学情報記録部材」と訂正致します。

1 事件の表示

昭和63年特許願第301154号

2 発明の名称

光学情報記録部材

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名称 (582) 松下電器産業株式会社  
代表者 谷井 昭雄

4 代理人

〒571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏名 (6152) 弁理士 栗野重孝  
(ほか1名)



[連絡先 電話(東京)437-1121 東京特許分室]

5 補正命令の日付

平成元年3月28日

6 補正の対象

明細書の発明の名称の欄



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**